

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 0 699 657 A1

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:  
06.03.1996 Bulletin 1996/10

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: C07C 263/10

(21) Numéro de dépôt: 95401831.3

(22) Date de dépôt: 04.08.1995

(84) Etats contractants désignés:  
BE DE ES FR GB IT NL PT

(30) Priorité: 12.08.1994 FR 9410009

(71) Demandeur: RHONE-POULENC CHIMIE  
F-92408 Courbevoie Cédex (FR)

(72) Inventeurs:  
• Armand, Jérôme  
F-69006 Lyon (FR)

- Revelant, Denis  
F-69740 Genas (FR)
- Chiarelli, Henri  
F-69360 Communay (FR)
- Vacus, Pascal  
F-69390 Millery (FR)

(74) Mandataire: Dubruc, Philippe  
RHONE-POULENC CHIMIE,  
Direction de la Propriété Industrielle,  
25, Quai Paul Doumer  
F-92408 Courbevoie Cédex (FR)

(54) **Procédé de préparation de composés du type polyisocyanates aromatiques en phase gazeuse**

(57) L'invention concerne un procédé de préparation de composés aromatiques substitués par au moins deux groupements isocyanates.

Le procédé selon l'invention consiste à mettre en contact au moins un composé (A) comprenant au moins deux fonctions amine primaire et au moins un motif aromatique avec du phosgène, les deux réactifs étant introduits en phase gazeuse, en présence d'un excès de

phosgène, rapporté au nombre de moles de fonctions amine du composé (A), compris entre 0 et 100 %.

La réaction selon l'invention est mise en oeuvre dans un réacteur mixte comprenant une première zone du type parfaitement agité, correspondant à 20 à 80 % du volume total du réacteur, et une seconde zone dans laquelle l'écoulement du flux y est voisin du type piston, correspondant à 80 à 20 % du volume total du réacteur.

EP 0 699 657 A1

## Description

La présente invention concerne un procédé de préparation de composés aromatiques substitués par au moins deux groupements isocyanates. Elle concerne plus particulièrement un procédé de préparation de toluène diisocyanate, ses isomères seuls ou en mélange.

La préparation de composés aromatiques substitués par un ou plusieurs groupements isocyanates par réaction d'amines avec du phosgène en phase gazeuse est connue depuis longtemps, bien qu'elle n'ait eu de véritable essor que pour la transformation d'amines monofonctionnelles.

L'inconvénient majeur des procédés connus ayant pour objet la formation de polyisocyanates aromatiques, est qu'ils mettent oeuvre des quantités très importantes de phosgène par rapport aux fonctions amines engagées dans la réaction. En effet, la formation de polyisocyanates à partir des polyamines correspondantes, nécessite un excès de phosgène de l'ordre de 200 à 300 % en moles par rapport aux fonctions amine. En effet il est connu que de tels excès de phosgène permettent d'augmenter la vitesse de la phosgénation. Par ailleurs, ils évitent la formation de sous-produits indésirables, résultant de la réaction de l'amine avec l'isocyanate, et qui, hormis le fait de diminuer le rendement en polyisocyanate formé, présentent aussi bien souvent l'inconvénient d'être solides et de causer des bouchages des réacteurs. De tels problèmes n'existent pas lorsque les amines mises en jeu sont des monoamines aliphatiques ou aromatiques, ou des polyamines aliphatiques.

Cependant, si des excès importants de phosgène sont préconisés pour l'efficacité de la réaction, il n'est pas souhaité de travailler avec de telles quantités, sur le plan de la sécurité, du fait de la toxicité de ce réactif et des contraintes imposées avec l'utilisation de ce dernier; contraintes d'autant plus importantes que l'encours en phosgène dans l'installation est élevé.

Une autre particularité des procédés de réaction de polyamines en phase gazeuse avec le phosgène réside dans la nécessité, pour obtenir de bons rendements en polyisocyanates, d'augmenter l'efficacité du mélange entre les réactifs afin d'éviter les réactions parasites.

Ainsi, dans ce but, on a préconisé l'emploi de réacteurs comprenant des moyens mobiles d'agitation du mélange réactionnel. Cependant cette méthode présente des inconvénients liés à l'utilisation de pièces tournantes de l'agitateur mécanique, tels que notamment des problèmes d'étanchéité au niveau de l'axe de rotation, des problèmes d'encrassement et donc de blocage du mobile d'agitation dus à des sous-produits de réactions collants.

La demande de brevet EP 570 799 ne décrit pas l'emploi d'un réacteur du type précité mais requiert d'injecter les réactifs dans une zone de mélange statique de telle sorte que le temps de séjour y soit de 0,1 à 0,3 seconde et que le degré de ségrégation entre les réactifs soit de  $10^{-3}$ . Une fois l'homogénéisation effectuée, le

mélange réactionnel entre dans une zone de réaction proprement dite, sans rétro-mélange, dans laquelle l'écoulement est du type piston et caractérisée par un nombre de Bodenstein et/ou un nombre de Reynolds minimal. Ces caractéristiques sont essentielles car la description indique qu'à défaut d'être vérifiées, on constate des phénomènes de bouchage du réacteur. L'inconvénient de ce type de procédé est qu'il nécessite la mise en oeuvre d'excès de phosgène importants car variant de 150 à 250 % en moles, rapporté aux fonctions amine.

La présente invention a donc pour objet un procédé concernant la préparation de composés aromatiques substitués par au moins deux groupements isocyanates, ne présentant pas les inconvénients précédemment indiqués, notamment en ce qui concerne l'excès de phosgène.

Ainsi, le procédé selon l'invention est caractérisé en ce que l'on met en contact, dans un réacteur mixte comprenant une première zone du type parfaitement agité, correspondant à 20 à 80 % du volume total du réacteur, et une seconde zone dans laquelle l'écoulement du flux y est voisin du type piston, correspondant à 80 à 20 % du volume total du réacteur, au moins un composé (A) comprenant au moins deux fonctions amine primaire et au moins un motif aromatique, avec du phosgène, les deux réactifs étant introduits en phase gazeuse, en présence d'un excès de phosgène, rapporté au nombre de moles de fonctions amine du composé (A), compris entre 0 et 100 %.

Le procédé de préparation selon l'invention permet donc d'obtenir les isocyanates correspondant à la transformation des amines précitées, sans qu'il soit nécessaire d'effectuer la réaction en présence d'un très fort excès en phosgène. On a en effet constaté que l'on pouvait mettre en oeuvre la réaction de phosgénation de polyamines aromatiques dans ces conditions, sans par ailleurs nécessiter une augmentation rédhibitoire du temps de réaction. En outre, le rendement en isocyanate en sortie de réacteur est aussi élevé que celui obtenu avec les procédés mettant en oeuvre un excès de phosgène important.

Un avantage important du procédé selon l'invention est qu'il n'est plus nécessaire de recycler le phosgène n'ayant pas réagi, contrairement aux procédés mettant en oeuvre de forts excès en ce composé, qui requièrent une telle opération pour être rentables économiquement. Eviter le recyclage du phosgène en excès présente l'avantage de pouvoir s'affranchir d'une zone du procédé dans laquelle circule une quantité importante de phosgène concentré, voire sous pression, avec toutes les contraintes de sécurité que cela suppose.

Mais d'autres avantages et caractéristiques apparaîtront plus clairement à la lecture de la description des exemples qui vont suivre.

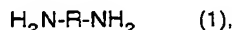
Ainsi qu'il a été dit plus haut, le procédé selon l'invention comprend la mise en contact, en phase gazeuse, d'au moins un composé (A) présentant au moins deux fonctions amine primaire et au moins un motif aromati-

que, avec du phosgène.

Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, on met en oeuvre le procédé en utilisant au moins un composé (A) comprenant au moins deux fonctions amine primaire et au moins un motif aromatique en C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, de préférence en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, substitué ou non par un ou plusieurs radicaux hydrocarbonés, saturés ou non, linéaires, cycliques ou ramifiés en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>.

Plus précisément, les radicaux hydrocarbonés précités, substituant éventuellement lesdits motifs aromatiques, peuvent être choisis parmi les radicaux alkyles, aryles, alkyle-aryles et aryle-alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

De préférence, le composé (A) correspond au produit de formule :



formule (1) dans laquelle R représente le motif aromatique, substitué ou non, décrit ci-dessus.

Selon un mode plus particulier de réalisation de l'invention, on utilise au moins un composé (A) dans lequel le motif R précité est éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

Comme motif R, on peut notamment citer les noyaux benzénique et naphthalénique substitués ou non par un ou plusieurs radicaux méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle et/ou leurs isomères.

De façon préférée, le procédé est mis en oeuvre en utilisant au moins un composé (A) choisi parmi la toluène diamine, la xylène diamine, la phénylène diamine ; ces composés pouvant être utilisés seuls ou en mélange, avec ou sans leurs isomères.

Le composé (A), de façon encore plus préférée, est la toluène diamine.

Selon une caractéristique de l'invention, la réaction est effectuée en présence d'un excès de phosgène, rapporté au nombre de fonctions amines dans le composé (A) variant entre 0 et 100 % en mole.

Un mode particulièrement avantageux consiste à mettre en oeuvre la réaction en présence d'un excès de phosgène variant entre 5 et 60 % en mole, rapporté à la même base que précédemment.

Les réactifs mis en contact dans la réaction selon l'invention, c'est-à-dire au moins un composé (A) et le phosgène, peuvent être engagés seuls ou en présence d'un diluant. Par diluant, on entend un composé inerte vis-à-vis des réactifs et des produits de la réaction, dans les conditions réactionnelles.

Outre les gaz inertes, comme notamment l'azote, on peut également utiliser, en tant que diluant, la vapeur d'un solvant du composé (A) et/ou du phosgène. Le solvant précité peut notamment être choisi parmi le benzène, le xylène, l'orthodichlorobenzène, le monochlorobenzène, ou tout autre solvant employé habituellement dans les réactions de phosgénation, dans la mesure où ils résistent dans les conditions de la réaction (température, temps de séjour).

Dans le cas où le composé (A) est solubilisé dans un diluant, celui-ci se trouve présent à une concentration massique comprise plus particulièrement entre 3 et 30 % dans le diluant. De préférence, cette concentration est comprise entre 10 et 20 %.

Ainsi, si un diluant est utilisé avec l'amine, le mélange a lieu de préférence avant l'introduction des réactifs dans le réacteur. On effectue en général au préalable la solubilisation, en phase liquide, de l'amine dans son solvant. Le mélange résultant est ensuite vaporisé à la température requise pour la réaction, par tout moyen connu de l'homme du métier.

Les réactifs, en présence le cas échéant d'un diluant, sont mis en contact en phase vapeur. Les réactifs sont donc préchauffés par tout moyen connu, de façon à obtenir des produits vaporisés lors de leur introduction dans le réacteur. Par ailleurs, la réaction est menée dans des conditions telles que produits et réactifs restent sous forme de vapeur.

Habituellement, la température de préchauffage des réactifs est du même ordre de grandeur que celle requise pour effectuer la phosgénation.

Selon une autre caractéristique de la présente invention, la réaction est mise en oeuvre dans un réacteur mixte comprenant une première zone du type parfaitement agité, correspondant à 20 à 80 % du volume total du réacteur, et une seconde zone dans laquelle l'écoulement du flux y est voisin du type piston, correspondant à 80 à 20 % du volume total du réacteur.

La première zone comprend plus particulièrement un réacteur dont la longueur est du même ordre de grandeur que sa section. Pour des raisons évidentes de commodité, le réacteur de cette première zone présente une forme cylindrique. Mais bien entendu, tout autre forme géométrique (cubique, sphérique) dont la section est voisine de la longueur convient à l'invention.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la première zone correspond à 40 à 80 % du volume total du réacteur.

Les réactifs sont introduits dans des conditions telles que la zone du réacteur corresponde à un réacteur proche du type parfaitement agité.

Dans ce but, l'introduction des réactifs doit de préférence avoir lieu de façon à promouvoir un régime turbulent dans cette zone et de façon à avoir une bonne homogénéisation du mélange réactionnel.

L'introduction peut donc avoir lieu de différentes manières. De préférence, on emploie des moyens favorisant le rétro-mélange des réactifs (ou mélange en retour). On peut citer par exemple, et sans intention de se limiter, les buses ou les injecteurs multijets.

Les buses peuvent notamment être du type concentriques, c'est-à-dire être composées de deux tubes concentriques insérés l'un dans l'autre formant une partie centrale et une partie annulaire. Le composé (A) et le phosgène, éventuellement en présence d'un diluant, peuvent indifféremment introduits par la partie annulaire ou par la partie centrale.

Les injecteurs multijets peuvent comporter soit un système comprenant plusieurs jets convergeant vers un ou plusieurs jets centraux, soit plusieurs jets situés dans différents endroits du réacteur avec des angles et des directions de pulvérisation différentes, permettant le brassage du flux gazeux.

L'introduction des réactifs, sous forme vaporisée, peut avoir lieu dans toute partie de la zone agitée. Ainsi, on peut introduire les réactifs dans une région proche de la paroi jusqu'à une région proche du centre du réacteur.

Cette première zone peut ou non comprendre des systèmes statiques (obstacles, chicanes) favorisant le rétro-mélange des réactifs et l'homogénéisation du mélange.

La seconde zone du réacteur mis en oeuvre dans le procédé selon l'invention est caractérisée par le fait que l'écoulement y est voisin du type piston. Cette zone correspond à 80 à 20 % du volume total du réacteur.

Cette zone du réacteur correspond plus particulièrement à un linisseur pour la réaction de phosgénation. Ainsi elle permet d'atteindre un taux de conversion maximal en minimisant le volume total du réacteur.

Elle comprend un réacteur dont la longueur est supérieure à la section. Les réacteurs sous forme de tube en sont un exemple, bien que d'autres formes géométriques conviennent, dans la mesure où la caractéristique précédente est vérifiée.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la seconde zone correspond à 60 à 20 % du volume total du réacteur.

Cette zone du réacteur peut elle aussi être garnie d'obstacles internes ou de chicanes, ou bien de préférence en être dépourvue.

De préférence le réacteur mis en oeuvre dans la réaction selon l'invention est dépourvu de moyen d'agitation mécaniques mobiles, que ce soit dans la première ou dans la seconde zone.

La réaction selon l'invention peut être réalisée dans tout type de réacteur dont le matériau est compatible avec les conditions opératoires. Ainsi, la réaction peut être réalisée notamment dans un réacteur dont le matériau est du verre ou de l'acier, allié ou émaillé.

Le temps de séjour des réactifs dans le réacteur comprenant les deux zones est plus particulièrement compris entre 1.5 et 30 secondes. De préférence, le temps de séjour est compris entre 3 et 15 secondes. Il est à noter que le temps de séjour dans l'une et l'autre des deux zones est proportionnel à la répartition volumique de chacune des deux zones par rapport à l'ensemble.

Il a été trouvé d'une façon surprenante que le fait de mettre en oeuvre une partie non négligeable de la réaction dans un réacteur de type parfaitement agité n'apportait pas les inconvénients normalement attendus, ceci malgré un faible excès de phosgène.

Ceci est d'autant plus surprenant que les procédés connus préconisent de mélanger les réactifs pendant une durée aussi courte que possible, afin d'éviter toute

réaction, celle-ci ayant lieu dans une zone différente du réacteur, dans laquelle le temps de séjour est jusqu'à 10 fois plus grand que dans la précédente. La zone dans laquelle la réaction proprement dite a lieu est caractérisée par l'absence de rétro-mélange des réactifs qui était sensé être à l'origine des bouchages. Or la présente invention a montré qu'il n'en était rien, malgré le fait, que la majeure partie de la réaction de phosgénation a lieu dans un réacteur où existe un tel rétro-mélange. Par ailleurs, on a constaté que la réaction selon l'invention mise en oeuvre dans un réacteur comprenant deux zones pouvait avoir lieu avec temps de séjour du même ordre de grandeur que les procédés mis en oeuvre dans des réacteurs de type piston.

Enfin, les réacteurs comprenant une partie dans laquelle le mélange est parfaitement agité permet d'améliorer les échanges thermiques et d'éviter la présence de points chauds dans le réacteurs.

La température à laquelle la réaction de phosgénation selon l'invention est effectuée, varie habituellement entre 250 et 500°C. Plus particulièrement ladite température de réaction est comprise entre 300 et 400°C. Par température de réaction, on entend la température régnant dans le réacteur.

Le procédé selon l'invention peut être réalisé indifféremment sous pression, à pression réduite ou à pression atmosphérique. A titre d'exemple, la pression régnant dans le réacteur peut varier entre 0,5 et 1,5 bar absolus. De préférence, on procède à une pression voisine de la pression atmosphérique.

Une fois la réaction de phosgénation réalisée, les produits obtenus ainsi que les réactifs n'ayant pas réagi sont séparés selon toute méthode connue de l'homme du métier.

On pourra par exemple séparer l'isocyanate produit par condensation sélective de celui-ci dans un solvant adéquat.

Pour des questions de commodité, ledit solvant est de préférence choisi de telle sorte que sa température d'ébullition soit supérieure à celle de la décomposition du chlorure de carbamyle correspondant à l'isocyanate formé. Choisir un solvant répondant à ce critère évite une étape ultérieure de décomposition dudit chlorure de carbamyle.

Par ailleurs, ce même solvant doit pouvoir, de préférence, se condenser à une température pour laquelle les produits, comme notamment le phosgène restant et l'acide chlorhydrique formé, restent à l'état gazeux.

L'isocyanate récupéré est alors purifié, notamment par distillation.

En ce qui concerne le phosgène qui n'a pas réagi, il est à noter que les procédés classiques prévoient le recyclage de ce composé à la réaction. En effet, étant donné les excès très importants de phosgène employés, de tels procédés ne sont rentables économiquement que si ce composé est recyclé. Cependant, dans cette zone du procédé se trouve située une grande quantité de phosgène concentré, voire sous pression, ce qui représente

un inconvénient très important sur le plan des conditions de sécurité à satisfaire.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux de l'invention, il n'est plus nécessaire de recycler le phosgène. Ainsi se trouve éliminée une source très importante d'inconvénients due à la présence, dans une zone particulière du procédé, de phosgène concentré.

Selon ce mode particulier, le phosgène séparé des produits de la réaction est détruit par tout moyen connu de l'homme du métier, comme par mise en contact avec une base telle que la soude, ou avec de l'eau.

Quant à l'acide chlorhydrique, celui-ci peut être séparé des produits de la réaction, en vue d'être valorisé (séparation du phosgène présent par absorption, distillation) ou bien détruit avec l'emploi d'une base.

Il est à noter cependant que recycler le phosgène à la réaction est tout à fait possible et ne sortirait pas du cadre de la présente invention.

Dans ce cas particulier, le phosgène peut être séparé de l'acide chlorhydrique par distillation, par absorption dans un solvant à basse température, ou tout autre moyen, puis recyclé dans le procédé de phosgénation.

Des exemples concrets mais non limitatifs de réalisation de l'invention vont maintenant être présentés.

#### EXEMPLE 1

On utilise un réacteur cylindrique dont le diamètre est égal à la hauteur et d'un volume de 0,18 l, alimenté par un système d'injecteurs situés à une distance d'un quart de diamètre du centre du réacteur (jets séparés pour la mélange amine/solvant et pour le phosgène) suivi d'un réacteur tubulaire de 0,12 l (longueur de 30 cm).

Le système d'injection est du type de celui décrit dans l'article de MATRAS et VILLERMAUX, Chem. Ing. Science, 1973, 28, 129.

On introduit dans le réacteur:

- 600 g/h d'un mélange gazeux de toluène diamine à 10 % en poids dans l'orthodichlorobenzène vaporisé à 300 °C,
- 155 g/h de phosgène pur préchauffé à 300°C.

La température du mélange réactionnel dans le réacteur est de 320°C et le temps de séjour moyen des réactifs est de l'ordre de 3,2 à 3,9 secondes.

De cette façon et après analyse, on obtient un rendement en toluène diisocyanate supérieur à 95 % en sortie du réacteur et on n'observe pas d'encrassement significatif dans le réacteur après plus d'une heure de fonctionnement.

#### EXEMPLE 2

On utilise un réacteur cylindrique dont le diamètre est égal à la hauteur et d'un volume de 0,18 l, alimenté par un système d'injecteurs situés à une distance d'un

demi diamètre du centre du réacteur (jets séparés pour la mélange amine/solvant et pour le phosgène) suivi d'un réacteur tubulaire de 0,7 l (longueur de 1,4 m).

Le système d'injection est celui décrit dans l'exemple 1.

On introduit dans le réacteur:

- 1100 g/h d'un mélange gazeux de toluène diamine à 10 % en poids dans l'orthodichlorobenzène vaporisé à 330 °C,
- 196 g/h de phosgène pur préchauffé à 330°C.

La température du mélange réactionnel dans le réacteur est de 350°C et le temps de séjour moyen des réactifs est de l'ordre de 5 à 6,5 secondes.

De cette façon et après analyse, on obtient un rendement en toluène diisocyanate supérieur à 95 % en sortie du réacteur et on n'observe pas d'encrassement significatif dans le réacteur après plus d'une heure de fonctionnement.

#### Revendications

1/ Procédé de préparation de composés aromatiques substitués par au moins deux groupements isocyanates, caractérisé en ce que l'on met en contact dans un réacteur mixte comprenant une première zone du type parfaitement agité, correspondant à 20 à 80 % du volume total du réacteur, et une seconde zone dans laquelle l'écoulement du flux y est voisin du type piston, correspondant à 80 à 20 % du volume total du réacteur, au moins un composé (A) comprenant au moins deux fonctions amine primaire et au moins un motif aromatique, avec du phosgène, les deux réactifs étant introduits en phase gazeuse, en présence d'un excès de phosgène, rapporté au nombre de moles de fonctions amine du composé (A), compris entre 0 et 100 %.

2/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on effectue la réaction en présence d'un excès de phosgène, rapporté au nombre de fonctions amine du composé (A), compris entre 5 et 60 %.

3/ Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on effectue la réaction dans un réacteur mixte dont la première zone correspond à 40 à 80 % du volume total du réacteur et la seconde zone à 60 à 20 % du volume total du réacteur.

4/ Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on utilise au moins un composé (A) comprenant au moins

deux fonctions amine primaire et au moins un motif aromatique en C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, de préférence en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, substitué ou non par un ou plusieurs radicaux hydrocarbonés, saturés ou non, linéaires, cycliques ou ramifiés en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

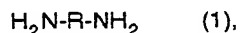
5

5/ Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'on utilise au moins un composé (A) dans lequel le motif aromatique précité peut être éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux hydrocarbonés choisis parmi les radicaux alkyles, aryles, alkyle-aryles et aryle-alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

10

6/ Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on utilise au moins un composé (A) correspond au produit de formule :

15



20

formule (1) dans laquelle R représente un motif aromatique tel que décrit dans l'une des revendications 4 ou 5.

7/ Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'on utilise au moins un composé (A) de formule (1) dans laquelle R représente un motif aromatique en C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, de préférence en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, substitué ou non par un ou plusieurs radicaux alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, et de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

25

30

8/ Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'on utilise au moins un composé (A) choisi parmi la toluène diamine, la xylène diamine et la phénylène diamine seuls ou en mélange, avec ou sans leurs isomères.

35

9/ Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on utilise au moins un composé (A) et/ou le phosgène, seuls ou en présence d'un diluant.

40

10/ Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'on utilise le ou les composés (A) avec une concentration massique comprise entre 3 et 30%, de préférence entre 10 et 20%, dans le diluant.

45

11/ Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le temps de séjour des réactifs dans le réacteur est compris entre 1,5 et 30 secondes.

50

55



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande  
EP 95 40 1831

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CL.6)
A	EP-A-0 593 334 (RHONE-POULENC) * page 2, colonne 1, ligne 55 - page 2, colonne 2, ligne 43 * * page 3, colonne 3, ligne 1 - ligne 6 * ---	1-11	C07C263/10
A,D	EP-A-0 570 799 (BAYER AG) ---	1-11	
A	DATABASE WPI Week 7438 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 74-67320V & SU-A-407 567 (VUKHTIN N. N. ET AL.) * abrégé * -----	1-11	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
			C07C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 22 Décembre 1995	Examinateur Seufert, G
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande I : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 (03.12.1994)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**